

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083747

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int. Cl.

H01G 9/058

C01B 31/12

(21)Application number : 2000-272472 (71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

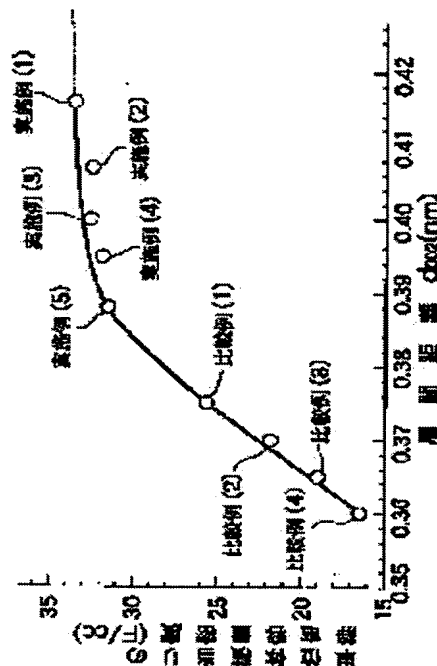
(22)Date of filing : 08.09.2000 (72)Inventor : KOYAMA SHIGEKI
NOGUCHI MINORU
FUJINO TAKESHI

(54) ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE OF ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide activated carbon for electrode in an electric double-layer capacitor, which improves capacitance density per unit volume is raised to 30 F/cc or higher.

SOLUTION: Activated carbon for electrode has a plurality of crystallites having graphite structure in amorphous carbon. The interlayer distance d002 of a plurality of the crystallites is set to $0.388 \text{ nm} \leq d002 \leq 0.420 \text{ nm}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83747

(P2002-83747A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 G 9/058

C 0 1 B 31/12

4 G 0 4 6

C 0 1 B 31/12

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-272472(P2000-272472)

(22) 出願日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 小山 茂樹

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 野口 実

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74) 代理人 100071870

弁理士 落合 健 (外1名)

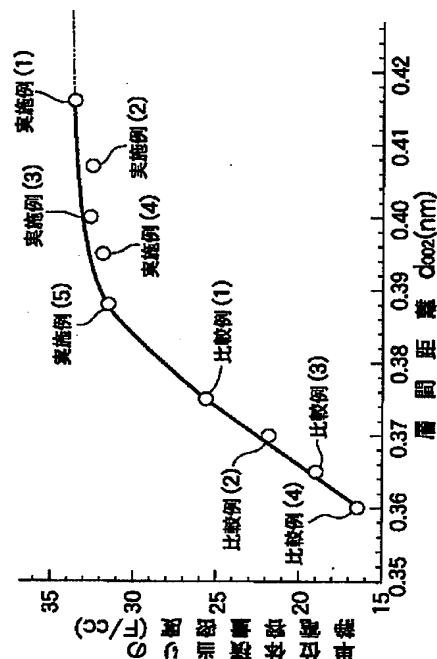
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサの電極用活性炭

(57) 【要約】

【課題】 単位体積当りの静電容量密度を 30 F/cc 以上に高めた電気二重層コンデンサの電極用活性炭を提供する。

【解決手段】 電極用活性炭は、非晶質炭素中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子を持つ。複数の結晶子の層間距離 d_{002} は $0.388 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.420 \text{ nm}$ に設定される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質炭素(11)中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子(12)を持つ電気二重層コンデンサ(1)の電極用活性炭(10)において、複数の前記結晶子(12)の層間距離 d_{002} が $0.388\text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.420\text{ nm}$ であることを特徴とする電極用活性炭。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層コンデンサの電極用活性炭、特に、非晶質炭素中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子を持つ電極用活性炭に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の電極用活性炭としては、複数の結晶子の層間距離 d_{002} を $0.36\text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.385\text{ nm}$ に設定したものが知られている(特開平11-317333号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の電極用活性炭は、これまで限界といわれていた単位体積当りの静電容量密度、 20 F/cc を超えてはいるものの、 30 F/cc を超えることはなく、電気二重層コンデンサの性能向上を図る上で、なお一層の静電容量密度(F/cc)の増加が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、単位体積当りの静電容量密度を 30 F/cc 以上に高め得るようにした前記電極用活性炭を提供することを目的とする。

【0005】前記目的を達成するため本発明によれば、非晶質炭素中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子を持つ電気二重層コンデンサの電極用活性炭において、複数の前記結晶子の層間距離 d_{002} が $0.388\text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.420\text{ nm}$ である電極用活性炭が提供される。

【0006】前記のように構成すると、電極用活性炭において、その細孔内面に露出して単位体積当りの静電容量密度(F/cc)を支配する結晶子のエッジ面の面積を大幅に広げることができ、これにより前記静電容量密度を 30 F/cc 以上に高めることが可能である。ただし、層間距離 d_{002} が $d_{002} < 0.388\text{ nm}$ では所期の目的を達成することができず、また $d_{002} > 0.420$ の領域では前記静電容量密度(F/cc)が略一定となる。

【0007】

【発明の実施の形態】図1において、ボタン型電気二重層コンデンサ1は、ケース2と、そのケース2内に収容された一対の分極性電極3、4およびそれらの間に挟まれたスペーサ5と、ケース2内に充填された電解液とを有する。ケース2は開口部6を有するA1製器体7およびその開口部6を閉鎖するA1製蓋板8よりなり、その蓋板8の外周部および器体7の内周部間はシール材9に

よりシールされている。各分極性電極3、4は電極用活性炭、導電フィラおよび結着剤の混合物よりなる。

【0008】図2、3に示すように、電極用活性炭10は、非晶質炭素11中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子12を持っており、複数、実施例では全部の結晶子12の層間距離 d_{002} が $0.388\text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.420\text{ nm}$ に設定されている。

【0009】前記のように構成すると、電極用活性炭10において、その細孔13内面に露出して、単位体積当りの静電容量密度(F/cc)を支配する結晶子12のエッジ面14の面積を大幅に広げることができ、これにより前記静電容量密度を 30 F/cc 以上に高めることが可能である。

【0010】このような電極用活性炭10は次のような方法で製造される。

【0011】即ち、易黒鉛化性炭素原料であるメソフェーズピッチを用いて紡糸を行うことにより繊維状物を成形する工程と、その繊維状物に、大気気流中にて、加熱温度 T を $200^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を $0.5\text{ 時間} \leq t \leq 10\text{ 時間}$ にそれぞれ設定された不融化処理を施す工程と、不融化処理繊維に、不活性ガス気流中にて、加熱温度 T を $600^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を $0.5\text{ 時間} \leq t \leq 10\text{ 時間}$ にそれぞれ設定された炭化処理を施して繊維状炭化材を得る工程と、繊維状炭化材に粉碎処理を施して粉末状炭化材を得る工程と、粉末状炭化材に、不活性ガス雰囲気下にて、加熱温度 T を $500^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を $0.5\text{ 時間} \leq t \leq 10\text{ 時間}$ にそれぞれ設定されたアルカリ賦活処理を施し、次いで酸洗・水洗・ろ過・乾燥を行って活性炭を得る工程とを順次行うものである。

【0012】易黒鉛化性炭素原料としては、前記メソフェーズピッチの外に、コークス、石油ピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、PAN等が用いられる。各処理における前記条件は、各処理がもつ所期の目的を達成し、また処理物の特性維持の観点から前記のように設定される。

【0013】以下、具体例について説明する。

【0014】〔I〕電極用活性炭の製造

A. 粉末状炭化材の製造

(a) メソフェーズピッチを用い紡糸を行って直径 $13\text{ }\mu\text{m}$ の繊維状物を得た。(b) 繊維状物に大気気流中、 320°C 、1時間の不融化処理を施した。(c) 不融化処理繊維に窒素気流中、 650°C 、1時間の炭化処理を施して繊維状炭化材を得た。(d) 繊維状炭化材に粉碎処理を施して平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状炭化材を得た。

【0015】B. アルカリ賦活処理

(a) 粉末状炭化材と、重量で炭化材の2倍量の KOH ペレットとを十分に混合し、次いで混合物をインコネル製ボートに充填した。(b) そのボートを管状炉内に設置して、窒素気流中、 700°C に5時間保持した。次い

で、ボートを管状炉内から取出して、処理粉末のHCl洗淨によるKOHの除去、温水による洗淨、ろ過および乾燥を行って平均粒径 $20\mu\text{m}$ の電極用活性炭を得た。

【0016】このようにして製造された電極用活性炭を実施例(1)とする。次に、実施例(1)の製造方法において、雰囲気条件は同一で、且つ粉末状炭化材製造時の温度、時間および/またはアルカリ賦活処理の温度、時間を変更して電極用活性炭の実施例(2)～(5)および比較例(1)～(4)を製造した。

【0017】C. 層間距離 d_{002} の測定
実施例(1)等について層間距離 d_{002} をX線回折測定により求めた。即ち、実施例(1)等を乾燥し、それをガラスセルの縦 25mm 、横 25mm の凹みに充填して試料を調製し、その試料をX線回折装置に設置した。

*【0018】次いで、ステップスキャン法を次の条件下で行ってX線回折パターンを得た。測定角度範囲： 2θ で $15\sim 30\text{deg.}$ ；ターゲット：Cu；管電圧： 40kV ；管電流： 100mA ；ステップ幅： 0.05deg. ；計数時間： 1.0sec. その後、X線回折パターンを次の条件下で解析処理した。ノイズ条件：半価幅 0.5deg. ノイズレベル 5.0 ；ピーク解析：微分点数 20.0 。解析した回折線ピークから面間隔 d を求め、これを層間距離 d_{002} とした。

10 【0019】表1は、実施例(1)～(5)および比較例(1)～(4)の製造条件および層間距離 d_{002} を示す。

【0020】

*【表1】

	粉末状炭化材の製造		アルカリ賦活処理		層間距離 d_{002} (nm)
	温度(℃)	時間	温度(℃)	時間	
実施例(1)	650	1	700	5	0.416
実施例(2)	650	1	800	5	0.407
実施例(3)	700	1	700	5	0.400
実施例(4)	700	1	800	5	0.395
実施例(5)	750	1	700	5	0.388
比較例(1)	770	1	700	5	0.375
比較例(2)	770	1	800	5	0.370
比較例(3)	800	1	700	5	0.365
比較例(4)	800	1	800	5	0.360

【0021】【II】ボタン型電気二重層コンデンサの製作

実施例(1)、黒鉛粉末(導電フィラ)およびPTFE(結着剤)を90:5:5の重量比となるように秤量し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行うことによって、厚さ $185\mu\text{m}$ の電極シートを製作した。電極シートから直径 20mm の2枚の分極性電極3、4を切出し、これら2枚の分極性電極3、4と、直径 20mm 、厚さ $75\mu\text{m}$ のPTFE製スパーサ5、電解液等を用いて図1のボタン型電気二重層コンデンサ1を製作した。電解液としては、 1.5M のトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレーイト $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{NBF}_4^-]$ のプロピレンカーボネート溶液を用いた。

【0022】実施例(2)～(5)および比較例(1)～(4)を用い、前記同様の方法で、9種のボタン型電

気二重層コンデンサを製作した。

【0023】

【III】電極密度および電極用活性炭の静電容量密度
各電気二重層コンデンサについて、電極密度を測定し、また次のような充放電サイクルを行い、次いでエネルギー換算法にて各電極用活性炭の静電容量密度(F/g 、 F/cc)を求めた。充放電サイクルでは、90分間の充電および90分間の放電を、 2.7V にて、2回、 2.8V にて2回、 3.0V にて2回、さらに 2.7V にて2回、それぞれ行う、といった方法を採用した。

【0024】表2は、実施例(1)等に関する層間距離 d_{002} 、電極密度、単位重量当りの活性炭の静電容量密度(F/g)、単位体積当りの静電容量密度(F/cc)を示す。

【0025】

【表2】

	層間距離 d_{002} (nm)	電極密度 (g/cc)	静電容量密度 (F/g)	静電容量密度 (F/cc)
実施例(1)	0.416	0.81	41.5	33.6
実施例(2)	0.407	0.79	41.2	32.5
実施例(3)	0.400	0.81	40.4	32.7
実施例(4)	0.395	0.81	39.4	31.9
実施例(5)	0.388	0.85	37.2	31.6
比較例(1)	0.375	0.86	29.8	25.6
比較例(2)	0.370	0.87	25.0	21.8
比較例(3)	0.365	0.89	21.4	19.0
比較例(4)	0.360	0.94	17.7	16.6

【0026】図4は、実施例(1)～(5)および比較例(1)～(4)に関し、表2に基づいて層間距離 d_{002} と単位体積当りの静電容量密度(F/cc)との関係をグラフ化したものである。表2、図4から明らかなように、結晶子の層間距離 d_{002} を $d_{002} \geq 0.388$ nmに設定すると、電極用活性炭の前記静電容量密度を30 F/cc以上に高めることができる。一方、層間距離 $d_{002} \geq 0.420$ では前記静電容量密度(F/cc)が略一定となる。

【0027】図5は、実施例(1)～(5)および比較例(1)～(4)に関し、表2に基づいて層間距離 d_{002} と単位重量当りの静電容量密度(F/g)および電極密度との関係をグラフ化したものである。表2、図5から明らかなように単位重量当りの静電容量密度においても、層間距離 $d_{002} = 0.388$ nmにおいて変曲点が現われている。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、前記のように構成する*

*ことによって、単位体積当りの静電容量密度を30 F/cc以上に高めた、電気二重層コンデンサの電極用活性炭を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ボタン型電気二重層コンデンサの要部破断正面図である。

【図2】電極用活性炭の構造説明図である。

【図3】黒鉛構造の説明図である。

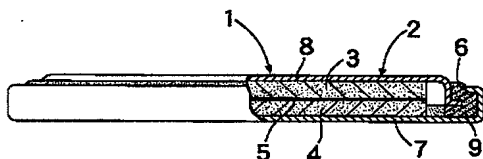
【図4】層間距離と単位体積当りの静電容量密度との関係を示すグラフである。

【図5】層間距離と、単位重量当りの静電容量密度および電極密度との関係を示すグラフである。

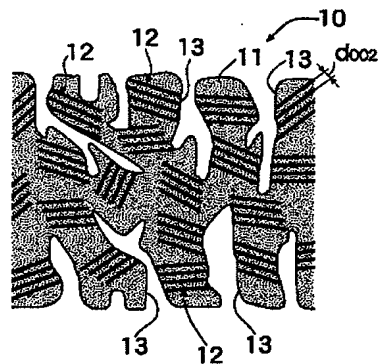
【符号の説明】

- 1……………ボタン型電気二重層コンデンサ
- 3, 4……………分極性電極
- 10……………電極用活性炭
- 11……………非晶質炭素
- 12……………結晶子

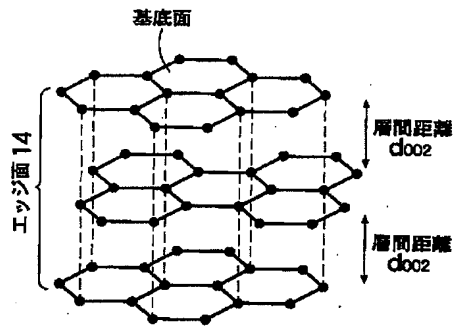
【図1】



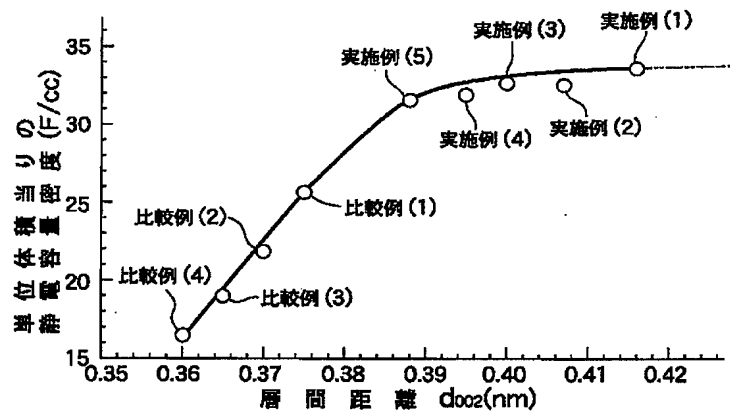
【図2】



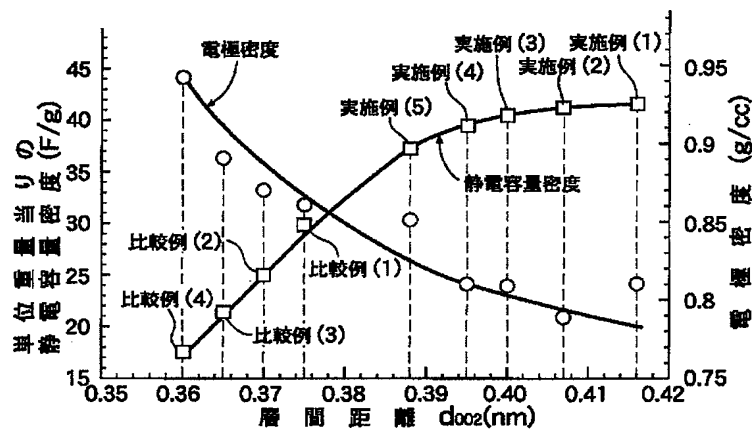
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤野 健
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

Fターム(参考) 4G046 HA07 HB02 HB03 HC03 HC12
HC14